



◎ 主编 周为群 朱琴玉

General Chemistry (Second Edition)

<<<<<

普通化学 (第二版)



苏州大学出版社
Soochow University Press

普通化学(第二版)

主 编 周为群 朱琴玉

副主编 杨 文 薛明强 刘 玮
曹 洋 施 玲

苏州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/周为群,朱琴玉主编. —2版. —苏州:
苏州大学出版社,2014.9
ISBN 978-7-5672-1076-9

I. ①普… II. ①周…②朱… III. ①普通化学—高
等学校—教材 IV. ①O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 210373 号

普通化学(第二版)

周为群 朱琴玉 主编

责任编辑 陈孝康

苏州大学出版社出版发行

(地址:苏州市十梓街1号 邮编:215006)

宜兴市盛世文化印刷有限公司印装

(地址:宜兴市万石镇南漕河滨路58号 邮编:214217)

开本 787 mm×1 092 mm 1/16 印张 28.25 字数 705 千

2014 年 9 月第 1 版 2014 年 9 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5672-1076-9 定价:50.00 元

苏州大学版图书若有印装错误,本社负责调换

苏州大学出版社营销部 电话:0512-65225020

苏州大学出版社网址 <http://www.sudapress.com>

第一版序

化学是研究物质及其变化的科学. 宇宙万物中, 大至银河系的星体, 小至生物细胞及细胞核中的 DNA 序列, 无一不是化学家研究的范畴. 人类赖以生存的衣、食、住、行中的各种物质都是由化学元素构成的. 现代高新科技中一切创造发明, 如由火箭运载到宇宙中的人造卫星和航天飞船, 以硅材料为核心技术、以大规模集成电路为基础的电子计算机技术, 以光纤和数码技术构成的互联网技术, 以及 2009 年诺贝尔化学奖得主约纳特等的核糖体的结构测定和诺贝尔生理学及医学奖得主格雷德等的端粒和端粒酶的发现及其对染色体的保护机理的创立, 都离不开化学, 没有化学的参与就没有以上的创造和发现. 化学研究的重要性在当今世界是不言而喻的.

正是基于化学对很多学科有重要的作用, 因此, 高等学校中除化学专业外, 理、工、医、农、生物、材料学中的许多专业都将化学作为基础课. 但现代化学发展迅猛, 可谓日新月异、内容繁多, 如何将化学基础知识在一定课时内授予学生, 并使学生基本掌握, 首先遇到的就是教材是否适用的问题.

本教材是编者通过多年教学生涯的不断积累, 在对教学内容推陈出新的基础上编写而成的. 书中囊括了学习现代化学所必备的基础知识, 包括无机化学、分析化学、仪器分析、物理化学, 以及物质结构的一些基本知识. 对教材的编排也作了精心的考虑, 如将能够判断化学反应进行的方向和限度的热力学放在第二章. 此外, 教材充分介绍了分析化学的基础知识, 并对仪器分析也作了较详尽的介绍. 教材的这种安排, 使学生在应用化学知识和仪器操作技能、技巧方面能打下一定的基础.

另外, 本教材在物理化学中涉及原电池和氧化还原及化学反应的理论部分也作了较为详细的介绍, 使学生对电池在现代能源中的重要作用有了深刻的认识, 并引导学生深入理解化学反应发生的机理. 本教材对物质结构内容的安排也恰到好处. 在介绍元素知识方面, 着重介绍一些重要的元素是完全必要的, 如果不是这样, 势必使教材过于庞大. 总之, 本书对非化学和非化工类专业的大学生来说, 确实是一本难得的合适教材.

曹 阳

2010 年 6 月

第二版前言

进入 21 世纪以来,国内外高等教育进行了较大的改革,一些综合性大学通过合并和重新组合,专业门类、学科方向更加齐全.随着一些先进教学理念的引入,专业基础教学的口径逐渐拓宽.为了顺应高校学科发展和教学改革的需要,编写一本适用于不同专业的大学普通化学课程的教材很有必要.

大学普通化学是一门关于物质及其变化规律的基础课,是非化学和非化工类专业的一门重要基础课程,其教学目标是学生通过对化学反应基本规律和物质结构的学习,了解当代化学学科的基本理论和框架,并能运用化学的理论、观点和方法来处理在专业学习中的有关化学的问题.目前国内外大学普通化学教材种类繁多,各有各的特色.有的普通化学教材,除了无机化学的基本内容外,还有有机化学和物质结构的内容;也有的普通化学教材,仅介绍无机化学的基本内容.

作为学生进入大学后的一门化学基础课程,普通化学的教学改革一直在各高校循序渐进地进行着.为了充分体现注重基础、淡化专业的现代基础课教学理念,让学生接触更多的前沿知识,增强他们的动手能力,使他们在学普通化学时能够有足够的选择空间,在 2010 年出版的《普通化学》(第一版)的基础上,根据教学需要和使用反馈,我们组织有关教师编写了《普通化学》(第二版).

本教材首先阐述了化学反应的基本原理、水溶液的知识 and 电化学原理,再介绍了原子和分子结构的基础知识,对近代配位化合物的基本知识也作了介绍,同时介绍了一些重要元素和化合物的组成、结构、性质及其变化规律,对分析化学的基础知识和一些近代常用分析方法进行了简单介绍,最后介绍了化学实验的基础知识.与一般的普通化学教材相比,本教材增加了部分分析化学和化学实验的内容.我们认为,普通化学是一门实验课程,在授课时间相对较少的情况下,对化学实验基础知识的介绍很有必要.

教学改革的基本宗旨是重视学生各种能力的培养,不仅要帮助学生积累更多的知识,学会更多解决问题的办法,而且要帮助学生增长智慧,让他们在未来的工作中更聪明地解决问题.因此,本教材在编写中力求做到:

1. 方便自学

为了使学能主动地学习,首要的是提高学习兴趣.本教材介绍了与相关知识点有关的诺贝尔奖得主和一些有重大贡献的科学家的生平,力图使学习过程成为一个激发学习兴趣的过程.本教材除了在内容安排上下功夫外,还注意摆脱传统教科书的叙述方式,力求使语言更加生动、讨论更有启发性.



2. 启发思维

本教材尽可能结合相关专业的实际问题和日常生活实践及本书编者在科研工作中接触到的问题进行阐述,以表明基础知识可用于解决实际问题,科学的理论可从实际问题的解决中提炼出来.这样做有助于鼓励学生在学中发现和提出问题.我们力求启发学生跳出书本,敞开思想,大胆质疑,敢于提出自己的看法,认识科学发展的过程.对于学生来说,不了解结构化学、热力学和动力学的发展过程,就很难正确而深刻地理解有关概念和理论;如果把它们当成绝对的真理,就会失去进一步钻研的心态和动力.在化学发展史上,就有一些曾经被认为正确的理论,到后来却又证明是不正确或者不全面的.回顾过去,认识现在,才能放眼未来.

为了使教材更好地发挥应有的作用,本书根据教学要求在第一版的基础上对全书作了大量的补充与调整,在部分内容上作了必要的修改,以适应当前普通化学教学的需要.例如,把第一章水溶液与第二章化学反应的基本原理进行了对调;根据知识的连贯性,先介绍化学反应的基本原理,包括热力学和化学平衡,在此基础上,再学习水溶液中的平衡,有利于学生对化学平衡知识点的掌握和利用平衡常数进行水溶液中化学平衡的计算.又如,根据教学反馈,结合普通化学课程课时的学习特点,为便于学生巩固知识点,对各章后练习题的题型、题量,难度以及次序均进行了调整,并适当调整版式,使之看起来更加协调、舒适.同时,我们对第一版进行了勘误.我们力求《普通化学》(第二版)能够适合当前大学教学需要,教材内容易学易懂.

本教材的编写人员有:丁建刚、朱利明、刘玮、朱琴玉、任志刚、李宝宗、李敏、杨文、周为群、钟文星、曹洋、曹雪琴、施玲、储海虹、薛明强.全书由曹阳教授审阅,周为群、朱琴玉主编.

苏州大学材化部陈红教授、姚建林教授、戴洁教授和李宝龙教授对本书的编写给予了热情的关心和指导,在此表示衷心的感谢.在本书编写过程中,我们参阅了一些本校及兄弟院校已出版的教材和专著,借鉴了许多有益内容,在此对相关作者深表谢意.

限于编者水平,书中难免存在错误和不足,祈望专家、读者批评指正,使之不断得到补充和完善.

编 者

2014年6月于苏州

目 录

第一章 化学反应的基本原理

1-1 化学反应进行的方向	(001)
1-2 化学反应的限度和化学平衡	(012)
1-3 化学反应速率	(021)
习 题	(027)

第二章 水溶液

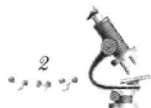
2-1 溶液的通性	(031)
2-2 电解质溶液	(046)
2-3 难溶电解质的多相平衡	(065)
习 题	(072)

第三章 电化学原理与应用

3-1 基本概念	(076)
3-2 氧化还原方程式配平	(078)
3-3 原电池	(080)
3-4 电池电动势与电极电势	(085)
3-5 影响电极电势的因素	(089)
3-6 电极电势及电池电动势的应用和计算	(092)
3-7 电解与化学电源	(099)
3-8 金属的腐蚀及其防止	(105)
习 题	(108)

第四章 物质结构

4-1 原子核外电子运动特征	(112)
4-2 氢原子核外电子运动状态	(116)
4-3 多电子原子核外电子的运动状态	(123)
4-4 原子结构和元素周期律	(127)
4-5 离子键	(133)
4-6 共价键	(135)



4-7 金属键	(144)
4-8 分子间力和氢键	(144)
4-9 晶体结构	(149)
习 题	(152)

第五章 配位化合物

5-1 配位化合物的一些基本概念	(157)
5-2 配位化合物的化学键的本质	(162)
5-3 配位解离平衡	(172)
5-4 螯合物	(180)
习 题	(186)

第六章 重要元素及化合物

6-1 金属元素及其化合物	(189)
6-2 非金属元素及其化合物	(233)
习 题	(264)

第七章 分析化学概论

7-1 分析化学的任务和作用	(268)
7-2 定量分析方法的分类	(269)
7-3 滴定分析概论	(270)
7-4 定量分析的过程及分析结果的表示	(275)
7-5 定量分析的误差和分析结果的数据处理	(276)
7-6 滴定分析法简介	(283)
7-7 仪器分析法	(315)
习 题	(351)

第八章 化学实验基本技能概述

8-1 实验规则和安全知识	(355)
8-2 化学实验基础知识	(357)
8-3 基本技能	(390)

附录

附录一	一些重要的物理常数	(417)
附录二	一些物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$, $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ (298.15 K)	(417)
附录三	一些弱电解质的标准解离常数	(423)
附录四	常用缓冲溶液的 pH 范围	(423)
附录五	难溶电解质的溶度积 (18 °C ~ 25 °C)	(424)
附录六	元素的原子半径/pm	(425)
附录七	元素的第一电离能/(kJ · mol ⁻¹)	(426)
附录八	元素的电子亲和能/(kJ · mol ⁻¹)	(426)
附录九	元素的电负性	(427)
附录十	一些化学键的键能/(kJ · mol ⁻¹) (298.15K)	(427)
附录十一	鲍林离子半径/pm	(428)
附录十二	配离子的标准稳定常数	(428)
附录十三	软硬酸碱分类	(429)
附录十四	标准电极电势 (298.15 K)	(429)
附录十五	金属离子与氨羧配位剂形成的配合物稳定常数的对数值	(434)
附录十六	一些配位滴定剂、掩蔽剂、缓冲剂阴离子的 $\lg \alpha_{L(H)}$ 值	(435)
附录十七	金属羟基配合物的稳定常数 $\lg \beta$	(435)
附录十八	一些金属离子的 $\lg \alpha_{M(OH)}$	(436)
附录十九	条件电极电势 $\varphi^{\ominus'}$ 值	(437)
附录二十	一些化合物的摩尔质量	(438)
附录二十一	指数加减法表	(440)





第一章 化学反应的基本原理



学习要求

1. 了解热力学能、焓、熵及吉布斯自由能等状态函数的概念.
2. 理解热力学第一定律、第二定律和第三定律的基本内容.
3. 掌握化学反应的标准摩尔焓变的各种计算方法.
4. 掌握化学反应的标准摩尔熵变和标准摩尔吉布斯自由能变的计算方法.
5. 会用 ΔG 来判断化学反应的方向,并了解温度对 ΔG 的影响.
6. 掌握标准平衡常数以及标准平衡常数与标准吉布斯自由能变的关系.
7. 掌握有关化学平衡的计算,包括运用多重平衡规则进行的计算.
8. 了解化学反应速率、反应速率理论的概念.
9. 理解基元反应、复杂反应、反应级数、反应分子数的概念.
10. 掌握浓度、温度及催化剂对反应速率的影响.



研究化学反应,如要使某反应实现工业生产,必须研究以下三个问题:(1) 该反应能否自发进行?即反应的方向性问题;(2) 在给定条件下,有多少反应物可以最大限度地转化为生成物?即化学平衡问题;(3) 实现这种转化需要多少时间?即反应速率问题.问题(1)和(2)是热力学要解决的问题,即化学反应的方向和限度,是本章要讨论的前两个问题.而问题(3)是反应的速率问题,也是本章要讨论的第三个问题.

1-1 化学反应进行的方向

物质的任何变化,总伴随有能量的转变和传递.热力学就是研究体系状态变化时能量相互转换规律的科学.它主要包括**热力学第一定律(the first law of thermodynamics)**和**热力学第二定律(the second law of thermodynamics)**.这两个定律是人们长期经验的总结,有着牢固的实验基础.它们不能用理论方法来证明,但它们的正确性和可靠性已由无数实验事实所证实.

将热力学的基本原理用于研究化学现象及与化学有关的物理现象的学科,称为**化学热力学(chemical thermodynamics)**.它的主要内容是应用热力学第一定律来研究和解决化学变化和相变化中的热效应问题,即**热化学(thermochemistry)**;应用热力学第二定律来解决化学变化和物理变化的方向和限度问题,以及化学平衡和相平衡中的有关问题.



化学热力学在生产实践和科学研究中都具有重大的指导作用. 在化工生产中的能量衡算与能量的合理利用方面, 在设计新的反应路线或研制新的化学产品方面及研究有关反应变化的方向和限度等方面, 化学热力学的应用都是十分重要的. 例如, 在 19 世纪末, 人们试图用石墨制造金刚石, 但无数次的实验均以失败而告终. 通过热力学的计算人们才知道, 只有当压力超过大气压力 15 000 倍时, 石墨才有可能转变成金刚石. 20 世纪人造金刚石的制造成功, 充分显示了热力学在解决实际问题中的重要作用.

热力学的研究方法和特点是从能量的观点出发, 讨论由大量质点组成的集合体的宏观性质, 而不涉及物质的微观结构、过程进行的机理和速率. 热力学只需知道变化过程的起始状态和最终状态及条件, 就可预示过程进行的可能性和限度.

本章将介绍化学热力学的基础知识, 以使用化学热力学的理论、方法解释一些化学现象和物理现象.

1-1-1 一些基本术语

一、体系与环境(System and Surrounding)

在热力学研究中, 根据需把研究的对象与周围其他部分区分开, 把研究的对象称为**体系(system)**, 把体系之外而与体系有关的部分称为**环境(surrounding)**.

根据体系与环境之间的关系, 可将体系分为三类:

敞开体系: 在体系与环境之间既有物质交换, 又有能量交换.

封闭体系: 在体系与环境之间没有物质交换, 只有能量交换.

孤立体系: 在体系与环境之间既没有物质交换, 也没有能量交换.

例如, 研究在一个烧杯中进行的溶液反应时, 可以把烧杯中的溶液作为体系, 而液面上的水蒸气、空气等就是环境. 体系与环境之间既有物质交换, 又有能量交换, 是一个敞开体系. 若在烧杯上加一个盖子, 将烧杯内的物质作为体系, 则体系与烧杯外面的环境之间不再有物质交换, 但还有能量交换, 是一个封闭体系. 若再用绝热层将烧杯包住, 烧杯内的溶液就成了一个孤立体系.

为了研究的方便, 在某些条件下可近似地把一个系统视为孤立体系.

二、状态和状态函数(State and State Function)

体系的**状态(state)**是体系所有宏观性质如压力(p)、温度(T)、质量(m)、体积(V)、物质的量(n)及本章要介绍的热力学能(U)、焓(H)、熵(S)、吉布斯自由能(G)等宏观物理量的综合表现. 当所有这些宏观物理量都不随时间改变时, 我们称体系处于一定的状态. 同样, 当体系处于一定状态时, 这些宏观物理量也都具有确定值. 我们把这些确定体系存在状态的宏观物理量称为体系的**状态函数(state function)**. 体系的某个状态函数或若干个状态函数发生变化时, 体系的状态也随之发生变化. 状态函数之间是相互联系、相互制约的, 具有一定的内在联系. 因此确定了体系的几个状态函数后, 体系其他的状态函数也随之而定. 例如, 理想气体的状态就是 p, V, n, T 这些状态函数的综合表现, 它们的内在联系就是理想气体状态方程 $pV=nRT$.

状态函数最重要的特点是它的数值仅仅取决于体系的状态, 当体系状态发生变化时, 状态函数的数值也随之改变. 但状态函数的变化值只取决于体系的始态与终态, 而与体系变化的途径无关.

三、过程与途径(Process and Path)

1. 过程

体系状态发生变化时,变化的经过称为**过程(process)**.例如,气体的液化、固体的溶解、化学反应等.经历这些过程后,体系的状态都发生了变化.热力学中常见的过程有:

等温过程(isothermal process):体系始、终态温度相等且等于环境温度的过程,即 $T_1 = T_2 = T_e$,下标 1、2 和 e 分别表示始态、终态和环境.

等压过程(isobaric process):体系始、终态压力相等且等于环境压力的过程,即 $p_1 = p_2 = p_e$.

等容过程(isochoric process):体系的体积始终保持不变的过程.

绝热过程(adiabatic process):体系与环境之间没有热交换的过程,即 $Q=0$.

循环过程(cyclic process):体系经一系列变化后又恢复到起始状态的过程.

此外,还有许多其他的热力学过程.

2. 途径

体系由始态到终态,完成一个变化过程,其中完成变化的具体步骤称为**途径(path)**.

一个过程往往可以经多种不同的途径来完成.例如,欲将一杯 303 K 的水加热到 373 K,可以逐渐升温完成这个变化,也可以每次升温 10 K 完成这个变化,还可以每次升温 20 K,还可以……无论经由哪种途径,过程都是从 303 K 到 373 K,状态函数 T 的变化值 ΔT 都是 +70 K.

1-1-2 热力学第一定律

一、热和功

热和功是体系状态发生变化时与环境之间的两种能量交换的形式,单位均为焦(J)或千焦(kJ).

体系与环境之间因存在温度差异而发生的能量交换形式称为**热(heat)**(或热量),符号为 Q .热力学中规定:

体系向环境吸热, Q 取正值(体系能量升高, $Q>0$);

体系向环境放热, Q 取负值(体系能量下降, $Q<0$).

体系与环境之间除热以外的其他各种能量交换形式统称为**功(work)**,符号为 W .热力学中规定:

体系对环境做功,功取负值(体系能量下降, $W<0$);

环境对体系做功,功取正值(体系能量升高, $W>0$).

功有多种形式,通常分为**体积功**和**非体积功**两大类.由于体系体积变化反抗外力所做的功称为体积功,其他功如电功、表面功等都称为非体积功.在一般情况下,化学反应中体系只做体积功.等压过程的体积功计算公式为: $W = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1)$.注意:本章下面的讨论都局限于体系只做体积功的情况.

必须指出,热和功都不是体系的状态函数,除了与体系的始态、终态有关以外,还与体系状态变化的具体途径有关.它们只有在体系发生变化时才体现出来,不能说体系在某种状态下含有多少热或多少功.



二、热力学能

热力学能也称为内能,它是体系内部各种形式能量的总和,符号为 U ,具有能量单位(J或kJ)。它包括分子运动的动能、分子间的位能以及分子、原子内部所蕴藏的能量等。热力学能是体系内部能量的总和,是体系自身的一种性质,在一定的状态下应有一定的数值。因此,热力学能是状态函数。

至今我们还无法知道体系热力学能的绝对值。但当体系状态发生改变时,体系和环境有能量的交换,即有功和热的传递,据此可确定体系热力学能的变化值。

三、热力学第一定律

“自然界的一切物质都具有能量,能量有各种不同的形式,能够从一种形式转化为另一种形式。在转化的过程中,能量的总值不变。”这就是**能量守恒和转化定律**。能量守恒和转化定律是人类长期实践的总结,把它应用于热力学体系,就是**热力学第一定律**。

根据热力学第一定律,体系热力学能的改变值 ΔU 等于体系与环境之间的能量传递,这就是热力学第一定律的数学表达式:

$$\Delta U = W + Q \quad (1-1)$$

式(1-1)表明:体系热力学能的增量应等于环境以热的形式供给体系的能量加上环境对体系以做功的形式所增加的能量。即热力学规定:体系吸收热量为正,放出热量为负;环境对体系做功为正,体系对环境做功为负。

例 1-1 某体系从环境吸收热量并膨胀做功,已知从环境吸收热量 200 kJ,对环境做功 120 kJ,求该过程中体系的热力学能变和环境的热力学能变。

解: 由热力学第一定律式(1-1)知:

$$\begin{aligned}\Delta U(\text{体系}) &= Q + W = 200 + (-120) \\ &= 80(\text{kJ})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta U(\text{环境}) &= Q + W = (-200) + 120 \\ &= -80(\text{kJ})\end{aligned}$$

即完成这一过程后,体系净增了 80 kJ 的热力学能,而环境减少了 80 kJ 的热力学能,体系与环境的总和(孤立体系)保持能量守恒。即

$$\Delta U(\text{体系}) + \Delta U(\text{环境}) = 0$$

1-1-3 热化学

化学反应总伴随有各种形式的能量变化,通常表现为热量的放出和吸收。在等温、不做非体积功的条件下,化学反应吸收或放出的热量就称为化学反应热效应,简称**反应热(heat of reaction)**。应用热力学第一定律研究化学反应热效应的科学称为**热化学(Thermochemistry)**。热化学提供的反应热数据在化学理论研究和化工生产中有很重大的意义。

一、等容反应热和等压反应热

根据化学反应是在等容还是等压条件下进行,反应热又可分为等容反应热和等压反应热。

(一) 等容反应热

若体系在变化过程中,体积始终保持不变($\Delta V = 0$),体系不做体积功,即 $W = 0$ 。根据热力学第一定律可得

$$Q_v = \Delta U - W = \Delta U \quad (1-2)$$

上式表明,等容反应热等于体系的热力学能变化.

(二) 等压反应热

若体系在变化过程中,压力始终保持不变,根据热力学第一定律,其反应热 Q_p 为

$$\begin{aligned} Q_p &= \Delta U - W = \Delta U - (-p\Delta V) \quad (W = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1)) \\ &= (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \end{aligned} \quad (1-3)$$

即在等压过程中,体系吸收的热量 Q_p 等于终态和始态的 $(U + pV)$ 值之差. U 、 p 、 V 都是状态函数,它们的组合 $(U + pV)$ 当然也是状态函数. 为了方便起见,我们把这个新的状态函数叫作焓(enthalpy),用符号 H 表示

$$H = U + pV \quad (1-4)$$

这样,式(1-3)就可简化为

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-5)$$

这就是说,在等压过程中,体系吸收的热量全部用来增加体系的焓. 所以等压反应热就是体系的焓变,常用 ΔH 来表示.

由上可知,在等压变化中,体系的焓变(ΔH)和热力学能的变化(ΔU)之间的关系式为

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (1-6)$$

由上述可知,等压反应热等于反应的焓变,即等于体系的热力学能变加上体系所做的体积功. 若 ΔH 为正值,体系的焓值增加,则反应为吸热反应;若 ΔH 为负值,体系的焓值减小,则反应为放热反应.

因 $Q_V = \Delta U$, $Q_p = \Delta H$, 故 Q_V 与 Q_p 有如下关系:

$$Q_p = Q_V + p\Delta V \quad (1-7)$$

当反应物和生成物都处于固态和液态时,反应的 ΔV 值很小, $p\Delta V$ 可忽略,故 $\Delta H \approx \Delta U$. 对有气体参加的反应, ΔV 值往往较大,应用理想气体状态方程式可得

$$p\Delta V = p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT = (\Delta n)RT$$

式中 Δn 为气体生成物的物质的量减去气体反应物的物质的量. 将此关系式代入式(1-6),可得

$$\Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT \quad (1-8)$$

$$Q_p = Q_V + (\Delta n)RT \quad (1-9)$$

化学反应通常是在等压条件下进行的,因此反应的焓变(等压反应热)更有实际意义. 一般反应热如不加以说明,均指等压反应热.

例 1-2 实验测得 1.2 g 尿素在 298 K 时在弹式量热计(等容过程)中完全燃烧,放热 12.658 kJ,求 298 K 时尿素燃烧反应的等容反应热和等压反应热. (尿素的摩尔质量为 60.04)

解: 已知: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

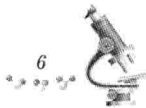
$$Q_V = -12.658 \text{ kJ}$$

$$Q_{V,m} = -12.658 \times \frac{60.04}{1.2} = -633.3 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$Q_{p,m} = Q_{V,m} + (\Delta n)RT$$

$$= -633.3 + \left(2 - \frac{3}{2}\right) \times 8.314 \times 298 \times 10^{-3}$$

$$= -632.1 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

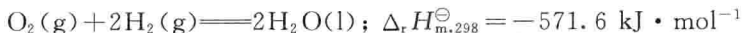


$$Q_p = -632.1 \times \frac{1.2}{60.04} = -12.633 \text{ (kJ)}$$

尿素燃烧是放热反应,故 Q_v 和 Q_p 都是负数.

二、热化学方程式

热化学方程式用以表示化学反应与反应热的关系. 例如:



因为 H 为状态函数, ΔH 的值与体系的始、终态有关,所以在书写热化学方程式时应标明反应体系的状态,即:

(1) 标明物质的物态. 通常用 s、l、g、aq 分别表示固态、液态、气态和水溶液. 对于有几种晶型的固体物质还需标明晶型,如 C(石墨)、C(金刚石).

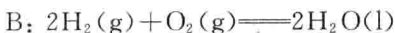
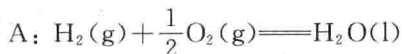
(2) 标明反应时的温度和压力. 若温度和压力分别是 298 K 和标准压力 $p^\ominus$ [在 SI 单位制中,标准压力应为 101.3 kPa,但这个数字使用不太方便,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)建议以 1×10^5 Pa 作为标准压力]则可以注明.

(3) 反应通常在定压下完成,因此可用 ΔH 表示反应热,负数表示放热,正数表示吸热.

(4) $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$ 的意义是“在标准压力下,按反应形式完全反应的焓变”. 下标 r 代表反应(reaction),下标 m 代表反应进度 ξ (参加反应的物质已经反应的量比上它的化学计量数)是 1 mol,上标 $\ominus$ 表示标准态. “标准态”是指物质(理想气体、纯固体、纯液体)处于标准压力 $p^\ominus$ 下的状态. “标准态”是为了处理问题方便而人为规定的一种状态.

若压力不为 $p^\ominus$,反应焓变的符号为 $\Delta_r H_{\text{m}}$.

例 1-3 在 298 K,标准状态下,1 mol H_2 完全燃烧生成水,放热 285.84 kJ. 此反应可分别表示为:



若过程 A、B 中都有 1 mol H_2 燃烧,分别求两过程的焓变 $\Delta H^\ominus(\text{A})$ 和 $\Delta H^\ominus(\text{B})$.

解: 按计量方程 A: $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus(\text{A}) = -285.84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

按计量方程 B: $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus(\text{B}) = -561.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

对于过程 A,反应进度 $\xi(\text{A}) = 1 \text{ mol}$, $\Delta H^\ominus(\text{A}) = -285.84 \text{ kJ}$. 对于过程 B,反应进度 $\xi(\text{B}) = 0.5 \text{ mol}$, $\Delta H^\ominus(\text{B}) = -285.84 \text{ kJ}$.

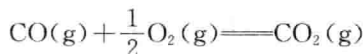
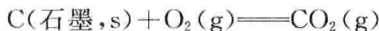
此例说明反应热 $\Delta_r H_{\text{m}}^\ominus$ 或 $\Delta_r H_{\text{m}}$ 的数值与计量方程有关;而某一具体过程的焓变 $\Delta H^\ominus$ 或 ΔH 的数值与计量方程无关.

三、盖斯定律(Hess's Law)

俄国化学家盖斯(G. H. Hess)根据大量实验事实,总结出一条规律:一个反应,在定压或定容条件下,不论是一步完成还是分几步完成,其反应热是相同的. 这就是盖斯定律,是热化学的一条基本规律. 盖斯定律适用于任何状态函数.

盖斯定律是在热力学第一定律建立之前提出来的经验定律,在热力学第一定律建立之后,盖斯定律在理论上得到圆满的解释. 当反应体系不做非体积功时, $Q_v = \Delta U$, $Q_p = \Delta H$, 而 H 和 U 都是状态函数. 当反应的始态(反应物)和终态(生成物)一定时, H 和 U 的改变值 ΔH 和 ΔU 与途径无关. 所以,无论是一步完成反应还是多步完成反应,反应热都一样.

根据盖斯定律,可以利用已知的反应热数据计算某些不易测定的反应热.例如,C与O₂生成CO的反应,因很难把反应控制在只生成CO的阶段,故其反应热难以用实验方法精确测定.但C与O₂生成CO₂以及CO与O₂生成CO₂的反应热都能准确测定,利用盖斯定律便可求得C与O₂生成CO时的反应热.



以上反应的关系可用热化学循环图(图 1-1)表示.以C(石墨,s)+O₂(g)为初始状态,CO₂(g)为终了状态,设想完成初态到终态的过程可经历两条不同途径.

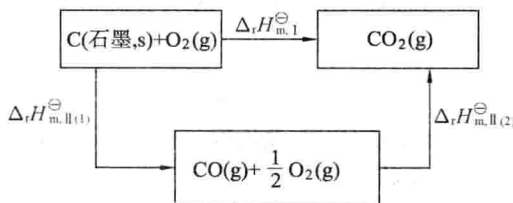


图 1-1 C(石墨,s)转化为 CO₂(g) 的两种途径

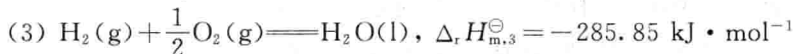
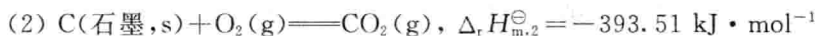
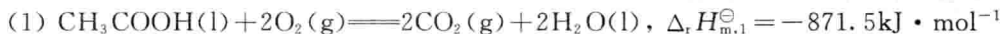
根据状态函数的特征,即有

$$\Delta_r H_{m,1}^{\ominus} = \Delta_r H_{m,\parallel(1)}^{\ominus} + \Delta_r H_{m,\parallel(2)}^{\ominus}$$

由于 $\Delta_r H_{m,1}^{\ominus}$ 、 $\Delta_r H_{m,\parallel(2)}^{\ominus}$ 可由实验测定,其值分别为 $-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-282.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,所以

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{m,\parallel(1)}^{\ominus} &= \Delta_r H_{m,1}^{\ominus} - \Delta_r H_{m,\parallel(2)}^{\ominus} \\ &= (-393.51) - (-282.97) \\ &= -110.54 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

例 1-4 已知 298 K 时下列反应的标准摩尔焓变:



计算生成乙酸 CH₃COOH(l) 反应的标准摩尔焓变.

解: 设计生成乙酸的反应:

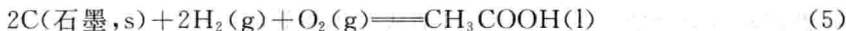


根据盖斯定律,(3)×2-(1)可得:



$$\Delta_r H_{m,4}^{\ominus} = 2\Delta_r H_{m,3}^{\ominus} - \Delta_r H_{m,1}^{\ominus}$$

(2)×2+(4)可得:

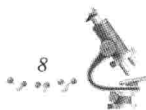


$$\Delta_r H_{m,5}^{\ominus} = 2\Delta_r H_{m,2}^{\ominus} + \Delta_r H_{m,4}^{\ominus}$$

(5) 是乙酸的生成反应, $\Delta_r H_{m,5}^{\ominus}$ 即为生成乙酸 CH₃COOH(l) 反应的标准摩尔焓变.

故 $\Delta_r H_{m,5}^{\ominus} = 2 \times (-393.51) + 2 \times (-285.85) - (-871.5) = -487.22 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$

必须注意:在利用化学反应方程式之间的代数关系进行计算,把相同物质项消去时,不



仅物质种类必须相同,而且状态(即物态、温度、压力等)也要相同。

四、生成焓

由元素的稳定单质生成 1 mol 某物质时的热效应叫作该物质的**生成焓**。如果生成反应在标准态和指定温度(通常为 298 K)下进行,这时的生成焓称为该温度下的**标准生成焓**,用 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示[下标 f 表示“生成”(formation)]。例如,石墨与氧气在 $p^\ominus$ 和 298 K 下反应,生成 1 mol CO_2 ,放热 393.5 kJ,则 CO_2 的 $\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K})$ 为 $-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

按照定义,稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为零,因为由稳定单质仍旧生成该稳定单质,这意味着未起反应。

一些物质在 298.15K 时的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 列于附录。这个表是很有用的,因为任何反应的标准摩尔焓变都可用下式求得:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) \quad (1-10)$$

式中 ν_B 为化学计量系数(反应物取负值,生成物取正值)。例如,对于一般化学反应 $aA + dD = gG + hH$,式(1-10)的展开式即为

$$\Delta_r H_m^\ominus = [g\Delta_f H_m^\ominus(G) + h\Delta_f H_m^\ominus(H)] - [a\Delta_f H_m^\ominus(A) + d\Delta_f H_m^\ominus(D)]$$

例 1-5 试求下述反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$:



解: 查书后附录表得各物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为

	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{NO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-46.11	0	90.4	-241.8
$\Delta_r H_m^\ominus = 4 \times 90.4 + 6 \times (-241.8) - [4 \times (-46.11) + 5 \times 0]$	$= -904.76 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			

1-1-4 热力学第二定律

自然界一切变化都不违背热力学第一定律,但大量事实证明,不违背热力学第一定律的过程不一定都能自动进行。例如,一杯热水可以自动地向周围环境散发热量,但决不能自动从温度比它低的环境吸收热量而沸腾,即使环境放出的热量与水吸收的热量相等,也决不会自动进行。可见,热力学第一定律不能回答过程自发进行的方向,也不能回答进行到何种程度为止。这些问题的解决有赖于热力学第二定律。

一、化学反应的自发性

自发过程(spontaneous process)是在一定条件下,不借助任何外力可以自动进行的过程。例如,水可以自动地从高处向低处流动,热可以自动地从高温物体传给低温物体。这种可以自动发生变化的例子很多,这些变化都是自发过程。

在对自发过程的研究中,人们发现许多体系能量降低的过程是自发的。例如,水从势能高处自动流向势能低处;正电荷自动从电势高处流向电势低处;化学反应也有类似的情况,很多放热反应可以自发进行。但研究也发现很多能量升高的过程也可能自发进行。例如,298 K 时,冰自动融化成水,同时吸热; NH_4NO_3 等固体物质在水中溶解也是吸热的过程,却可以自发进行。

显然,决定一个过程能否自发进行,除了能量因素之外,还有其他因素。研究表明,体系